

PATENTSCHRIFT 1 092 649

DBP 1 092 649

KL. 39b 22/06

INTERNAT. KL. C 08f

ANMELDETAG: 8. NOVEMBER 1956

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER
AUSLEGESCHRIFT: 10. NOVEMBER 1960AUSGABE DER
PATENTSCHRIFT: 4. MAI 1961STIMMT ÜBEREIN MIT AUSLEGESCHRIFT
1 092 649 (R 19969 IVb/39b)

1

Es ist bekannt, poröse Formkörper dadurch herzustellen, daß man die Ausgangsstoffe, beispielsweise Polyvinylchlorid, unter Druck und bei erhöhten Temperaturen mit Gasen, insbesondere Stickstoff, in gewissem Umfang übersättigt und nach dem Abkühlen und vorsichtigen Entspannen die Treibwirkung des in der Masse gelösten Gases ausnutzt. Nach einem anderen Verfahren werden insbesondere unter Verwendung von Weichmachern feste Treibmittel in Kunststoffmassen mechanisch eingearbeitet. Nach Überführung der Masse beispielsweise in Formen wird durch Erhitzen eine Zersetzung des Treibmittels herbeigeführt, worauf ebenfalls die Ausbildung einer porösen Struktur erfolgt. Neuerdings hat man auch Kohlenwasserstoffe, insbesondere niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe, durch Quellung, beispielsweise in Polystyrol, eingebracht und bei erhöhtem Druck und erhöhten Temperaturen ebenfalls eine poröse Masse erhalten.

Aus der britischen Patentschrift 679 549 ist es weiterhin bekannt, daß man bei Verwendung feinkörniger Ausgangsstoffe von Gemischen verschiedener Kunststoffe dann eine poröse Masse erhalten kann, wenn man das Gemisch unter Zusatz von Stabilisierungsmitteln (Antioxydantien) und gegebenenfalls von Weichmachern bei erhöhten Temperaturen, z. B. bei Temperaturen zwischen 100 und 200° C, sintert, wobei unter Umständen während der Sinterung schon schwacher Überdruck zur Erhöhung der Festigkeit angewendet werden kann.

Für die Herstellung von porösen Massen aus Polyäthylen wurde in der britischen Patentschrift 626 151 und in den USA.-Patentschriften 2 256 483 und 2 532 243 die Verwendung von Treibmitteln vorgeschlagen, im britischen Patent 573 306 auch die Einwirkung von gepreßtem Gas und seine Entspannung.

Versuche, in analoger Weise auch Polypropylen zu porösen Kunststoffen zu verarbeiten, führten nicht zu befriedigenden Ergebnissen. Für diese Versuche wurde Polypropylen eingesetzt, das bei Drücken unterhalb etwa 100 atü und Temperaturen bis etwa 100° C durch Polymerisation von Propylen hergestellt worden war, wobei Katalysatoren, die aus Gemischen von metallorganischen Verbindungen, insbesondere Aluminiumalkylverbindungen, mit Metallverbindungen der IV. bis VI. Nebengruppe des Periodischen Systems, insbesondere Titanverbindungen, beispielsweise Titan-tetrachlorid, bestehen, verwendet wurden. Auch wenn die Versuche mit solchen Polypropylen durchgeführt wurden, die auf andere Weise hergestellt worden waren, z. B. unter Verwendung von silikathaltigen Katalysatoren, die in einem Lösungsmittel suspendiert sind und noch aktive Komponenten vom Typ des Chroms, Vanadiums, Molybdäns enthalten, führten die geschilderten Verfahren nicht zum Erfolg. Es zeigte sich beim Sintern eines in durchschnittlichen Korngrößen von unter 1 mm, beispielsweise von unter 0,5 mm, vorliegenden Polypropylens, wobei gegebenenfalls während und bzw.

Verfahren zur Herstellung
von porösen Formkörpern
aus Polypropylen

Patentiert für:

Ruhrchemie Aktiengesellschaft,
Oberhausen (Rhld.)-HoltenDr. Walter Rottig, Oberhausen (Rhld.)-Sterkrade,
ist als Erfinder genannt worden

2

oder vor der Sinterung gepreßt wurde, daß nicht nur eine unregelmäßige Struktur der Masse erhalten wurde, sondern daß außerdem die mechanischen Eigenschaften derartiger Massen in unkontrollierbarer Weise schwanken, so daß sich reproduzierbare mechanische und physikalische Eigenschaften nur sehr schwer erreichen lassen.

Es konnte festgestellt werden, daß Polypropylen im allgemeinen gewisse niedrigmolekulare und weitgehend amorphe Bestandteile etwa gummielastischer Art enthält, die ein verhältnismäßig niedriges Molekulargewicht besitzen. Auf diese Bestandteile ist es zurückzuführen, daß die Eigenschaften der erhaltenen porösen Massen nicht befriedigen.

Die Erfindung weist einen Weg, um diese Schwierigkeiten beim Sintern von Polypropylen zu beseitigen. Man kann das Verfahren zur Herstellung von porösen Massen aus Polypropylen durch Sintern bei erhöhten Temperaturen und vorzugsweise erhöhtem Druck nämlich dann mit günstigen und reproduzierbaren Eigenschaften der Masse durchführen, wenn man das zu verarbeitende Polypropylen vor dem Sintern erst mit sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln für niedermolekulares, amorphes Polypropylen, dann mit Kohlenwasserstoffen extrahiert. Zweckmäßig führt man die Extraktion mit mehr als zwei Lösungsmitteln durch, die vorzugsweise nacheinander zur Einwirkung kommen. Besonders bewährt hat sich erfindungsgemäß die aufeinanderfolgende Extraktion mit Aceton, Diäthyläther und Kohlenwasserstoffen, wie Heptan oder Octan. In Sonderfällen wird man nach der Kohlenwasserstoffbehandlung noch eine Behandlung mit Alkoholen, z. B. Äthanol oder Propanol, anschließen.

Das Verfahren der Erfindung hat besondere Bedeutung für ein Polypropylen, das durch Polymerisation von Pro-

pylen bei Drücken unterhalb etwa 100 atü und Temperaturen bis etwa 100° C unter Verwendung von Katalysatoren, die aus Gemischen von metallorganischen Verbindungen, insbesondere Aluminiumalkylverbindungen, mit Metallverbindungen der IV. bis VI. Nebengruppe des Periodischen Systems, insbesondere Titanverbindungen, beispielsweise Titan-tetrachlorid, bestehen, hergestellt worden war.

Man arbeitet zweckmäßig so, daß man das Rohpolypropylen mehrere Stunden unter Rückfluß mit dem jeweiligen Lösungsmittel auszieht, wobei die Anwendung von Überdruck möglich, jedoch die Anwendung von Normaldruck zweckmäßiger ist. Im allgemeinen wird bei der Siedetemperatur des jeweiligen Lösungsmittels gearbeitet. Je nach der Art des zum Einsatz gelangenden Polypropylen werden bei dieser Arbeitsweise aus ihm etwa 10 bis 60% als unerwünschte Bestandteile für die nachfolgende mechanische und thermische Behandlung entfernt.

Da einige der angewandten Lösungsmittel miteinander azeotrope Gemische bilden, ist es häufig zweckmäßig, nach jeder Extraktion eine Trocknung zur Entfernung des betreffenden Lösungsmittels vorzunehmen. Diese Trocknung soll unterhalb 125° C und vorteilhaft in Schutzgasatmosphäre, z. B. unter Verwendung von Kohlendioxid oder Stickstoff, erfolgen, um störende Oxydationen zu vermeiden. Man kommt bei dieser Trocknung unter Umständen mit Normaldruck aus, wird aber in vielen Fällen unter Vakuum von beispielsweise 100 mm Hg trocknen. Die Trocknungsdauer liegt unter 24 Stunden und beträgt beispielsweise 6 Stunden oder weniger.

Das nach der Trocknung zurückbleibende Polypropylen, das zweckmäßig ein viskosimetrisch bestimmtes Molekulargewicht oberhalb etwa 40 000, besonders vorteilhaft oberhalb 100 000, aufweist, kann dann für die Sinterbehandlung eingesetzt werden. Dieses Polypropylen besitzt einen Schmelzpunkt oberhalb 150° C, häufig sogar oberhalb 155 bis 160° C, und weist einen hohen Anteil an kristallinen Bestandteilen auf.

Das Polypropylen kann dann bei Temperaturen bis 170° C, vorzugsweise in einem inerten oder reduzierenden Gas, beispielsweise in Gegenwart von Stickstoff und bzw. oder Wasserstoff und bzw. oder Kohlensäure und bzw. oder Methan, gesintert werden. Die Sintertemperatur muß selbstverständlich unterhalb jener Temperatur liegen, bei welcher das extrahierte Polypropylen schmilzt. Man sintert es in einer geeigneten Form ohne oder unter Anwendung von Druck, wobei die eingesetzten kleinen Teilchen, vor allem unter dem Einfluß der Wärmebehandlung, in ein formbeständiges Erzeugnis übergeführt werden. Das zur Sinterung verwendete Polypropylen kann als Pulver, Körner oder Stückchen anderer Form eingesetzt werden. Nach Möglichkeit wird man das Polypropylen jedoch in jener Form verwenden, in der es bei den entsprechenden Herstellungsverfahren unmittelbar anfällt, z. B. in Pulverform oder in Flöckenform. Jedenfalls ist vor der Sinterung eine thermische und bzw. oder mechanische Vorbehandlung zweckmäßig.

Für die Struktur des fertigen Produktes sind Sintertemperaturen und Druck entscheidend. Steigender Druck bewirkt eine Zunahme der Dichte. Die Dichte kann hierbei von 0,1 bis über 0,7 erhöht werden.

Werden Sinterkunststoffe mit einem möglichst niedrigen Schüttgewicht, z. B. um 0,1, gewünscht, so ist eine möglichst lockere Schüttung anzuwenden, wobei gegebenenfalls ohne mechanischen Druck zu arbeiten ist. Im allgemeinen arbeitet man bei Drücken zwischen 1 und 20 kg je cm³. Wünscht man dagegen Formkörper höherer Dichte mit entsprechend höherer mechanischer Festigkeit, so ist die Anwendung von Drücken bis zu mehreren 100 kg

je cm² vor und bzw. oder während der Sinterung zweckmäßig. Es hat sich herausgestellt, daß die Anwendung von mechanischem Druck allein unter Ausschluß der thermischen Behandlung zwar zu formbeständigen Körpern führt, die jedoch eine verhältnismäßig geringe mechanische Festigkeit aufweisen.

Die Wärmeleitfähigkeit von Polypropylen ist schlecht. Daher kann man Temperaturen z. B. bis über 300° C einwirken lassen, um die gewünschte Sinterung, aber noch kein Schmelzen, zu erreichen. Bei vergleichbaren Zeiten bewirken steigende Temperaturen eine Zunahme der Dichte.

Die thermische Behandlung wird in an sich bekannter Weise durchgeführt, und zwar mittels Wärmeleitung und bzw. oder -strahlung. Als Heizmittel können Dampf, elektrischer Strom, Infrarotstrahlung oder erhitzte Gase, z. B. Stickstoff, verwendet werden.

Man kann das extrahierte Polypropylen unmittelbar in einem Arbeitsgang auf die gewünschte Temperatur bringen, jedoch auch absatzweise arbeiten, wobei die Temperatur, die Sinterungsdauer und der Druck entsprechend den gewünschten Eigenschaften in beliebiger Weise abgeändert werden können.

Das lockere, extrahierte Polypropylen kann in einer Form zunächst kalt einem mehr oder weniger hohen Druck ausgesetzt und der auf diese Weise erhaltene Preßling bei der oben angegebenen Temperatur gesintert werden. Häufig ist es jedoch zweckmäßig, die Pressung und Sinterung in einem Arbeitsgang vorzunehmen. Schließlich ist es auch möglich, ein bereits verpreßtes Stück während der Sinterung ebenfalls einem erhöhten Druck auszusetzen, allerdings werden in diesem Fall besonders schwere, jedoch auch mechanisch sehr beständige poröse Stücke erhalten, deren spezifisches Gewicht unter Umständen bis zu 0,9 beträgt.

Bei der Durchführung des Verfahrens der Erfindung kann es zweckmäßig sein, daß die spätere Form bereits während der Sinterung vorhanden ist. Hierbei ergibt sich der Vorteil, daß eine spätere Nachbearbeitung nicht notwendig ist, weil nach dem Abkühlen des betreffenden Formstückes eine einwandfreie Formbeständigkeit vorliegt. Diese Arbeitsweise kommt besonders für die Herstellung von Platten, zylindrischen und profilen Stäben oder Bändern, Eckstücken in Betracht, also für alle jene Körper, die auf Grund der Formart eine unmittelbare Verformung in den Endzustand vor der Sinterung zulassen. Wo diese Arbeitsweise nicht möglich ist, wird man den entsprechenden Sinterpreßling durch geeignete mechanische Nachbehandlung, z. B. Fräsen, Schleifen oder Bohren, in die gewünschte Endform überführen.

Herstellung des Ausgangsstoffes

Durch Umsetzung von 1 Mol Aluminiumtriäthyl mit 1 Mol TiCl₄, gelöst in hydriertem sauerstofffreiem Dieselöl, 24stündiges Stehenlassen und Abfiltrieren sowie durch sorgfältiges Auswaschen des entstandenen braunen Niederschlages mit hydriertem sauerstofffreiem Dieselöl wurde ein aktives TiCl₃-Präparat erhalten, welches für die nachfolgende Herstellung von Polypropylen verwendet wurde.

In einem 5 l fassenden, aus V2A bestehenden Autoklav, der neben einem wirksamen Rührer, einem Einlaß- sowie Auslaßstutzen für Propylen noch einen Stutzen für den Zusatz des Katalysators sowie einen Thermostutzen enthielt, wurden 3 l einer durch sorgfältiges Hydrieren sauerstofffreien Dieselölfraction (Siedebereich 110 bis 180° C), welche gegen Isopropylkalium einen Sauerstofftest von 12 Teilen pro Million besaß, eingefüllt. Durch den Katalysatoreinfillstutzen wurde ein Gemisch des oben-

erwähnten TiCl_3 -Präparates in Kombination mit Aluminiumtriäthyl (Molverhältnis 1 : 3) zugesetzt.

Nach Verdrängung des Stickstoffes (sämtliche Manipulationen wurden unter Durchleiten von trockenem Stickstoff ausgeführt) durch Propylen, welches gegen Isopropylkalium einen Sauerstofftest von unter 20 Teilen pro Million besaß, wurde mit dem Erhitzen des Autoklavs begonnen, wobei bei etwa 35° C die Umsetzung eintrat. Bei einer Temperatur von etwa 60° C und einem Druck von 10 atü wurde die Reaktion im Verlauf von 4 Stunden zu Ende geführt. Für die vorstehend beschriebene Polymerisation des Propylens wird Schutz nicht begehrt.

Das nach dem Abkühlen und Öffnen des Autoklavs erhaltene Polypropylen wurde zunächst zum Herauslösen eines Teiles des Katalysators mit Äthanol kalt mehrere Stunden gerührt, danach scharf abgesaugt und unter Stickstoff bei einer Temperatur von 100° C im Trockenschrank getrocknet. Auch das Absaugen wurde unter Stickstoffatmosphäre vorgenommen.

Beispiel

Das Polypropylen (etwa 150 g Trockenmaterial) wurde zunächst mit Aceton, nach einer Zwischentrocknung anschließend mit Äther und nach einer weiteren Zwischentrocknung noch mit Heptan ausgezogen. Während bei den ersten beiden Auszügen die anfallenden Extraktmengen etwa 5 bzw. 7% betrugen, lag die extrahierte Menge bei Verwendung von Heptan bei etwa 35%.

Der nach dem Trocknen unter Stickstoffschutz bei 100° C erhaltene Rückstand war ein weißes, lockeres, feines Pulver, welches ein Schüttgewicht von 170 g je Liter besaß.

Während des Pressens dieses Pulvers wurde die Temperatur von Raumtemperatur auf 35° C erhöht. Es wurde eine Zunahme des scheinbaren spezifischen Gewichtes auf 0,26 bis 0,91 festgestellt. Die Preßdrücke lagen zwischen 1 und 10 atü.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von porösen Formkörpern aus Polypropylen durch Sintern bei erhöhten Temperaturen und vorzugsweise erhöhtem Druck, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das zu verarbeitende Polypropylen vor dem Sintern erst mit sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln für niedermolekulares, amorphes Polypropylen, dann mit Kohlenwasserstoffen extrahiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Extraktion mit Aceton und/oder Äther und Heptan oder Oktan durchführt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß man ein Polypropylen verwendet, das durch Polymerisation von Propylen bei Drücken unterhalb etwa 100 atü und Temperaturen bis etwa 100° C unter Verwendung von Katalysatormischungen aus metallorganischen Verbindungen und Metallsalzen der IV. bis VI. Nebengruppe des Periodischen Systems hergestellt worden war.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß man ein Polypropylen verwendet, das durch Polymerisation von Propylen bei Drücken unterhalb etwa 100 atü und Temperaturen bis etwa 100° C unter Verwendung von Katalysatormischungen aus Aluminiumalkylverbindungen und Titanhalogeniden hergestellt worden war.

5. Ausführungsform nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Sinterung bei Temperaturen bis 170° C in Stickstoff und bzw. oder Wasserstoff und bzw. oder Kohlensäure und bzw. oder Methan vornimmt.

In Betracht gezogene Druckschriften:
Britische Patentschriften Nr. 626 151, 573 306;
USA.-Patentschriften Nr. 2 532 243, 2 256 483.